



BH

INTERNATIONAL APPLICATION PUBLISHED UNDER THE PATENT COOPERATION TREATY (PCT)

| | | | |
|---|----|--|---|
| (51) International Patent Classification: C07C 321/28, C07C 323/18, C07C 323/20, C10M 105/72, C10M 135/28, C10M 135/30 | A1 | (11) International Publication Number: (43) International Publication Date: | WO 00/26184 11 May 2000 (11.05.2000) |
|---|----|--|---|

| | |
|--|---|
| (21) International Application Number: | PCT/DE99/03096 |
| (22) International Filing Date: | 22 September 1999 (22.09.1999) |
| (30) Priority Data: | 198 50 532.9 03 November 1998 (03.11.1998) DE |
| (60) Parent Application or Grant | NEMATEL DR. RUDOLF EIDENSCHINK [/]; (). KRETSCHMANN, Holger [/]; (). EIDENSCHINK, Rudolf [/]; (). KRETSCHMANN, Holger [/]; (). EIDENSCHINK, Rudolf [/]; (). WEBER, D.; (). |

Published

(54) Title: BISPHENYL THIOCOMPOUNDS
(54) Titre: COMPOSES BISPHENYLTHIOS

(57) Abstract

The invention relates to bisphenyl thiocompounds of formula (I), wherein $X_{\ell 1}$ to $X_{\ell 5}$ independently represent H, Cl, F, OH, SH, R, -OR and -SR, wherein R is an organic radical with 1 to 18 C atoms, which can be an alkyl or alkenyl radical that can also contain -O-, -S- instead of a one to four non-adjacent CH_2 groups and that can be substituted once or multiple times by -OH, -SH or halogen, an unsubstituted phenyl, cyclohexyl or cyclohexylmethyl radical or substituted by one or up to three alkyl groups with a total of 1 to 9 C atoms in which a CH_2 group may be substituted by, provided that at least 3 of the radicals $X_{\ell 1}$ to $X_{\ell 5}$ are; $Y_{\ell 1}$ to $Y_{\ell 5}$ independently have the meaning cited for $X_{\ell 1}$ to $X_{\ell 5}$ and Z represents an 'alpha', 'omega'-alkylene group with 2 to 18 C atoms in which one to three CH_2 groups may be substituted by -O- or -S- and 1,4-cyclohexandimethyl group or a simple bond. The invention also relates to the use of said compounds as lubricants.

(57) Abrégé

L'invention concerne des composés bisphénylthio de la formule (I) dans laquelle $X_{\ell 1}$ à $X_{\ell 5}$ désignent chacun indépendamment les uns des autres, H, Cl, F, OH, SH, R, OR et R, R désignant un reste organique ayant entre 1 et 18 atomes de C qui désigne un reste alkyle ou alkényle qui peut également contenir -O-, -S- à la place d'un à quatre groupes CH_2 non adjacents et être également substitué une ou plusieurs fois par -OH, -SH ou halogène, un reste phényle, cyclohexyle ou cyclohexylméthyle non substitué ou substitué par un ou jusqu'à 3 groupes alkyle ayant au total entre 1 et 9 atomes de C, dans lesquels un groupe CH_2 peut être remplacé dans chaque cas par -O-, sous réserve qu'au moins 3 des restes désignent $X_{\ell 1}$ à $X_{\ell 5}$, -SR; $Y_{\ell 1}$ à $Y_{\ell 5}$ ont dans chaque cas indépendamment les uns des autres la signification mentionnée pour $X_{\ell 1}$ à $X_{\ell 5}$ et Z désigne un groupe 'alpha', 'omega'-alkylène ayant entre 2 et 18 atomes de C, dans lesquels un à 3 groupes CH_2 peuvent être remplacés par -O- ou -S-, un groupe 1,4-cyclohexandiméthyle ou une liaison simple. L'invention concerne en outre l'utilisation de ces composés comme lubrifiant.

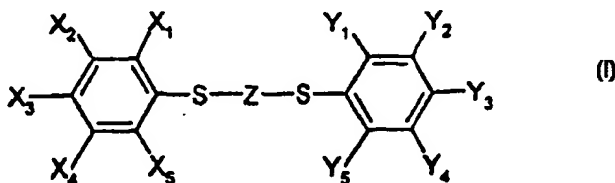
PCT
 WELTORGANISATION FÜR GEISTIGES EIGENTUM
 Internationales Büro
 INTERNATIONALE ANMELDUNG VERÖFFENTLICHT NACH DEM VERTRAG ÜBER DIE
 INTERNATIONALE ZUSAMMENARBEIT AUF DEM GEBIET DES PATENTWESENS (PCT)



| | | |
|--|--|---|
| <p>(51) Internationale Patentklassifikation ⁷ : C07C 321/28, 323/18, 323/20, C10M 105/72, 135/28, 135/30</p> | A1 | <p>(11) Internationale Veröffentlichungsnummer: WO 00/26184</p> <p>(43) Internationales Veröffentlichungsdatum: 11. Mai 2000 (11.05.00)</p> |
| <p>(21) Internationales Aktenzeichen: PCT/DE99/03096</p> <p>(22) Internationales Anmeldedatum: 22. September 1999 (22.09.99)</p> <p>(30) Prioritätsdaten: 198 50 532.9 3. November 1998 (03.11.98) DE</p> <p>(71) Anmelder (für alle Bestimmungsstaaten ausser US): NE-MATEL DR. RUDOLF EIDENSCHINK [DE/DE]; Galileo-Galilei-Strasse 10, D-55129 Mainz (DE).</p> <p>(72) Erfinder; und (75) Erfinder/Anmelder (nur für US): KRETSCHMANN, Holger [DE/DE]; Rieslingweg 12, D-55452 Rümmlingheim (DE). EIDENSCHINK, Rudolf [DE/DE]; Galileo-Galilei-Strasse 28, D-55129 Mainz (DE).</p> <p>(74) Anwälte: WEBER, D. usw.; Gustav-Freytag-Strasse 25, D-65189 Wiesbaden (DE).</p> | <p>(81) Bestimmungsstaaten: AE, AL, AM, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BR, BY, CA, CH, CN, CU, CZ, DK, EE, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, HR, HU, ID, IL, IN, IS, JP, KE, KG, KP, KR, KZ, LC, LK, LR, LS, LT, LU, LV, MD, MG, MK, MN, MW, MX, NO, NZ, PL, PT, RO, RU, SD, SE, SG, SI, SK, SL, TJ, TM, TR, TT, UA, UG, US, UZ, VN, YU, ZA, ZW, ARIPO Patent (GH, GM, KE, LS, MW, SD, SL, SZ, TZ, UG, ZW), eurasisches Patent (AM, AZ, BY, KG, KZ, MD, RU, TJ, TM), europäisches Patent (AT, BE, CH, CY, DE, DK, ES, FI, FR, GB, GR, IE, IT, LU, MC, NL, PT, SE), OAPI Patent (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GW, ML, MR, NE, SN, TD, TG).</p> <p>Veröffentlicht <i>Mit internationalem Recherchenbericht.</i></p> | |

(54) Title: **BISPHENYL THIOCOMPOUNDS**

(54) Bezeichnung: **BISPHENYLTHIO-VERBINDUNGEN**



(57) Abstract

The invention relates to bisphenyl thiocompounds of formula (I), wherein X_1 to X_5 independently represent H, Cl, F, OH, SH, R, -OR and -SR, wherein R is an organic radical with 1 to 18 C atoms, which can be an alkyl or alkenyl radical that can also contain -O-, -S- instead of a one to four non-adjacent CH_2 groups and that can be substituted once or multiple times by -OH, -SH or halogen, an unsubstituted phenyl, cyclohexyl or cyclohexylmethyl radical or substituted by one or up to three alkyl groups with a total of 1 to 9 C atoms in which a CH_2 group may be substituted by, provided that at least 3 of the radicals X_1 to X_5 are; Y_1 to Y_5 independently have the meaning cited for X_1 to X_5 and Z represents an α, ω -alkylene group with 2 to 18 C atoms in which one to three CH_2 groups may be substituted by -O- or -S- and 1,4-cyclohexandimethyl group or a simple bond. The invention also relates to the use of said compounds as lubricants.

(57) Zusammenfassung

Die Erfindung betrifft Bisphenylthio-Verbindungen der Formel (I), worin X_1 bis X_5 jeweils unabhängig voneinander für H, Cl, F, OH, SH, R-CR und -SR steht, wobei R ein organischer Rest mit 1 bis 18 C-Atomen ist, der einen Alkyl- oder Alkenyl-Rest, der auch anstelle von einer oder bis zu vier nichtbenachbarten CH_2 -Gruppen -O-, -S-, enthalten kann und auch ein- oder mehrfach durch -OH, -SH oder Halogen substituiert sein kann, einen unsubstituierten oder mit einer oder bis zu 3 Alkyl-Gruppen mit insgesamt 1 bis 9 C-Atomen, in denen jeweils eine CH_2 -Gruppe durch -O- ersetzt sein kann, substituierten Phenyl-, Cyclohexyl- oder Cyclohexylmethyl-Rest bedeutet, mit der Maßgabe, daß mindestens 3 der Reste X_1 bis X_5 -SR sind; Y_1 bis Y_5 jeweils unabhängig voneinander die für X_1 bis X_5 gegebene Bedeutung haben; und Z eine α , ω -Alkylen-Gruppe mit 2 bis 18 C-Atomen, in denen auch eine bis 3 CH_2 -Gruppen durch -O- oder -S- ersetzt sein können, eine 1,4-Cyclohexandimethyl-Gruppe der Formel (II) oder eine Einfachbindung bedeutet und ihre Verwendung als Schmierstoff.

LEDIGLICH ZUR INFORMATION

Codes zur Identifizierung von PCT-Vertragsstaaten auf den Kopfbögen der Schriften, die internationale Anmeldungen gemäss dem PCT veröffentlichen.

| | | | |
|---------------------------------|--------------------------------------|--|-----------------------------------|
| AL Albanien | ES Spanien | LS Lesotho | SI Slowenien |
| AM Armenien | FI Finnland | LT Litauen | SK Slowakei |
| AT Österreich | FR Frankreich | LU Luxemburg | SN Senegal |
| AU Australien | GA Gabon | LV Letland | SZ Swasiland |
| AZ Aserbaidschan | GB Vereinigtes Königreich | MC Monaco | TD Tschad |
| BA Bosnien-Herzegowina | GE Georgien | MD Republik Moldau | TG Togo |
| BB Barbados | GH Ghana | MG Madagaskar | TJ Tadschikistan |
| BE Belgien | GN Guinea | MK Die ehemalige jugoslawische Republik Mazedonien | TM Turkmenistan |
| BF Burkina Faso | GR Griechenland | ML Mali | TR Türkei |
| BG Bulgarien | HU Ungarn | MN Mongolei | TT Trinidad und Tobago |
| BJ Benin | IE Irland | MR Mauretanien | UA Ukraine |
| BR Brasilien | IL Israel | MW Malawi | UG Uganda |
| BY Belarus | IS Island | MX Mexiko | US Vereinigte Staaten von Amerika |
| CA Kanada | IT Italien | NE Niger | UZ Usbekistan |
| CF Zentralafrikanische Republik | JP Japan | NL Niederlande | VN Vietnam |
| CG Kongo | KE Kenia | NO Norwegen | YU Jugoslawien |
| CH Schweiz | KG Kirgisistan | NZ Neuseeland | ZW Zimbabwe |
| CI Côte d'Ivoire | KP Demokratische Volksrepublik Korea | PL Polen | |
| CM Kamerun | KR Republik Korea | PT Portugal | |
| CN China | KZ Kasachstan | RO Rumänien | |
| CU Kuba | LC St. Lucia | RU Russische Föderation | |
| CZ Tschechische Republik | LI Liechtenstein | SD Sudan | |
| DE Deutschland | LK Sri Lanka | SE Schweden | |
| DK Dänemark | LR Liberia | SG Singapur | |
| EE Estland | | | |

Description

5

10

15

20

25

30

35

40

45

50

55

Bisphenylthio-Verbindungen

Beschreibung

Die Erfindung betrifft neue Bisphenylthio-Verbindungen und ihre Verwendung als Schmierstoff.

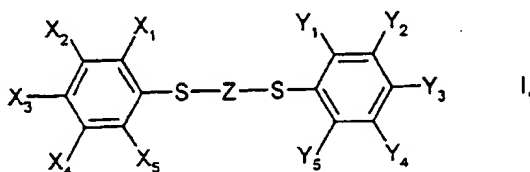
Zur Herabsetzung des Verschleißes und des Energieverlustes durch Reibung werden Maschinenlager und Getriebe bekanntlich mit einem Schmierstoff versehen, der während des Betriebes eine möglichst vollständige Trennung der gegeneinander bewegten Festkörper ermöglicht. Die Schmierstoffe können in Schmierflüssigkeiten und Schmierfette unterteilt werden. Als herkömmliche Schmierflüssigkeiten sind aus Erdöl gewonnene Mineralöle, synthetische Öle, wie Polyalkylenglykole, Ethylenpolysulfide, Esteröle oder Phosphorsäureester und Silikonöle in Gebrauch (Ullmann's Encyclopedia of Industrial Chemistry, 5. Aufl., Bd. A15, S.423ff, VCH Weinheim 1990). Bekannt sind auch mesogene Flüssigkeiten, d.h. thermotrop flüssigkristalline Phasen bildende Flüssigkeiten, die im Schmierpalt aus einer niederviskosen in eine hochviskose Phase, und umgekehrt, übergehen können (US 5,160,451). Allgemein nennt man eine Flüssigkeit mesogen, wenn sie unter bestimmten Bedingungen (Druck, Temperatur, Scherung, Oberflächenwechselwirkungen) eine oder mehrere flüssigkristalline Phasen bilden kann. Die Zusammenhänge zwischen chemischer Struktur und der Anordnung der Moleküle in solchen Phasen sowie dem Temperaturbereich, in welchem solche Phasen auftreten können, ist bekannt (z.B. H. Kelker, R. Hatz, Handbook of Liquid Crystals, Verlag Chemie, Weinheim 1980; C. Destrade et al., Mol. Cryst. Liq. Cryst. Vol. 106, 121 (1984)). Weitverbreitet ist die Schmierung mit Schmierfetten. Diese bestehen aus einer Schmierflüssigkeit und einem darin in feiner Form dispergierten Festkörper, dem sog. Eindicker, der auf die tribologischen Eigenschaften nur geringen Einfluß hat und in erster Linie ein Speicher für die Schmierflüssigkeit ist. Daneben können auch sehr niederviskose organische Stoffe, wie Kraftstoffe für Ottomotoren (Benzin) und Dieselmotoren (Dieselkraftstoff) als Schmierstoff aufgefaßt werden, was durch den bekannten Einfluß des Kraftstoffes auf den Verschleiß von Düsenadeln von Kraftstoffeinspritzdüsen deutlich wird. Auch Lösungen und Emulsionen von organischen Verbindungen in Wasser dienen als Schmierstoff, insbesondere als sog. Kühlschmierstoffe bei der spanabhebenden Verformung von metallenen Werkstücken.

Die in einer Reibpaarung - dies sind allgemein durch einen Schmierpalt getrennte, gegeneinander bewegliche feste Körper - auftretenden Energieverluste und Verschleißerscheinungen hängen in komplexer Weise vom Werkstoff des Maschinenelementes selbst, den Eigenschaften des Schmieröls, wie seiner Viskosität und seinen Wechselwirkungen mit dem Werkstoff, sowie von den Druck- und Geschwindigkeitsverhältnissen ab. Günstig sind geschlossene Tragfilme, wie sie etwa im hydrodynamischen Bereich von Gleitlagern oder im elastohydrodynamischen Bereich von Wälzlagern auftreten. Hohe Reibungsverluste, charakterisierbar durch den allgemein gebräuchlichen Reibungskoeffizienten, und die im allgemeinen mit ihnen korrelierenden Verschleißerscheinungen treten besonders in Gleitlagern bei sog. Grenz- und Mischreibungen auf (vgl. Ullmann's Encycl.).

Neben den Ethylenpolysulfiden sind u. a. als schwefelhaltige Schmierstoffe Hexakis-, Pentakis- und Tetrakis[alkylthio]benzole bekannt (DE 196 11 466). Letztere Verbindungen zeichnen sich durch besonders gute Schmiereigenschaften aus. Wegen ihrer Neigung, unter Normaldruck schon bei Temperaturen im Bereich von 0 bis -10 °C diskotische Phasen zu bilden, und zwar solche, die durch einen besonders hohen Ordnungsgrad der Moleküle und sehr hohe Viskositäten gekennzeichnet sind, sind diese Schmierstoffe nicht für Maschinenlager geeignet, die bei Temperaturen bis zu -40 °C durch einen Nachfließvorgang mit einem flüssigen Medium versorgt werden müssen.

Aufgabe der Erfindung war es, Schwefelverbindungen bereitzustellen, die die günstigen Reib- und Verschleißigenschaften der o.g. Alkylthiobenzole aufweisen aber auch bei tiefen Temperaturen keinen Übergang in eine für die Fließfähigkeit ungünstige flüssigkristalline Phase zeigen.

Die Aufgabe wurde gelöst durch Bereitstellung der erfindungsmäßigen Verbindungen der allgemeinen Formel I

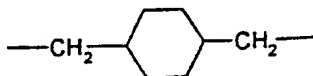


worin

X_1 bis X_5 jeweils unabhängig voneinander für H, Cl, F, OH, SH, R, -OR und -SR steht, wobei R ein organischer Rest mit 1 bis 18 C-Atomen ist, der einen Alkyl- oder Alkenyl-Rest, der auch anstelle von einer oder bis zu vier nichtbenachbarten CH_2 -Gruppen -O-, -S-, enthalten kann und auch ein- oder mehrfach durch -OH, -SH oder Halogen substituiert sein kann, einen unsubstituierten oder mit einer oder bis zu 3 Alkyl-Gruppen mit insgesamt 1 bis 9 C-Atomen, in denen jeweils eine CH_2 -Gruppe durch -O- ersetzt sein kann, substituierten Phenyl-, Cyclohexyl- oder Cyclohexylmethyl-Rest bedeutet, mit der Maßgabe, daß mindestens 3 der Reste X_1 bis X_5 -SR sind,

Y_1 bis Y_5 jeweils unabhängig voneinander die für X_1 bis X_5 gegebene Bedeutung haben und

Z eine α , ω -Alkylen-Gruppe mit 2 bis 18 C-Atomen, in denen auch eine bis 3 CH_2 -Gruppen durch -O- oder -S- ersetzt sein können, eine 1,4-Cyclohexandimethyl-Gruppe



oder eine Einfachbindung bedeutet.

Es wurde gefunden, daß die erfindungsmäßigen Verbindungen als Schmierstoffe geeignet sind, die besonders niedrige Reibungsverluste in Reibpaarungen ermöglichen und überraschenderweise bei tiefen Temperaturen fließfähig sind.

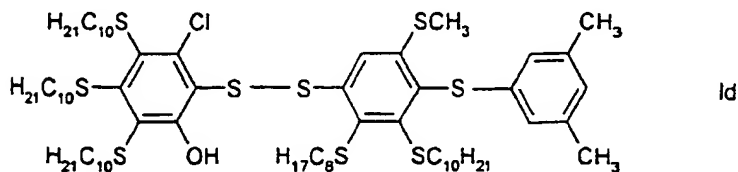
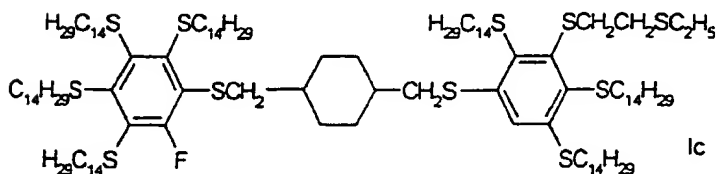
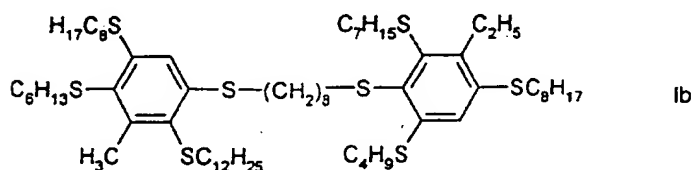
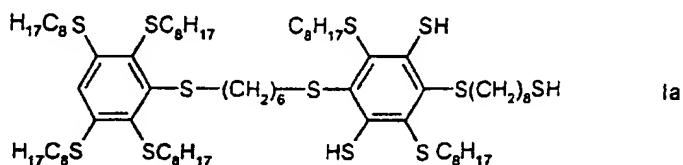
Die Moleküle der Verbindungen der Formel I enthalten zwei Phenylringe, die über eine, mindestens zwei S-Atome enthaltende Brücke verbunden sind. Insgesamt sind mindestens 8 S-Atome im Molekül enthalten, wobei jeder Phenyl-Ring mit mindestens 4 S-Atomen verknüpft ist. Bevorzugt sind Verbindungen, in denen beide Phenyl-Gruppen mit mindestens je 5 S-Atomen verknüpft sind, besonders bevorzugt solche, in denen beide Phenyl-Gruppen mit je 6 S-Atomen verknüpft sind.

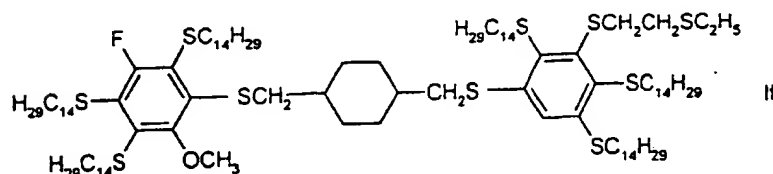
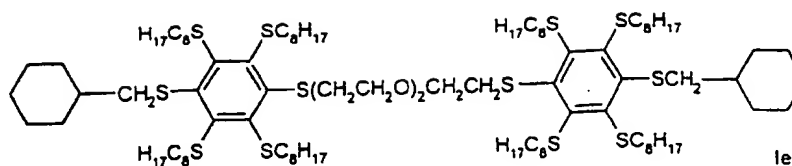
Die Substituenten X_1 bis X_5 und jeweils unabhängig davon Y_1 bis Y_5 sind bevorzugterweise -SR, -H oder -SH. Der Rest R bezeichnet bevorzugterweise einen

Alkyl-Rest mit 1 bis 18 C-Atomen, in welchen auch eine oder bis zu 4 nichtbenachbarte CH_2 -Gruppen durch $-\text{O}-$, $-\text{S}-$ ersetzt sein können, und der durch $-\text{OH}$ oder $-\text{SH}$ substituiert sein kann. Besonders bevorzugt sind unverzweigte Alkylketten, ganz besonders solche mit 6 bis 12 C-Atomen.

Die Gruppe Z enthält bevorzugterweise 2 bis 10 C-Atome. Besonders bevorzugt sind hierbei unverzweigte α , ω -Alkylgruppen. Ebenfalls bevorzugt ist die 1,4-Cyclohexandimethyl-Gruppe.

Die Formeln Ia bis If sind Beispiele von erfindungsmäßigen Verbindungen:





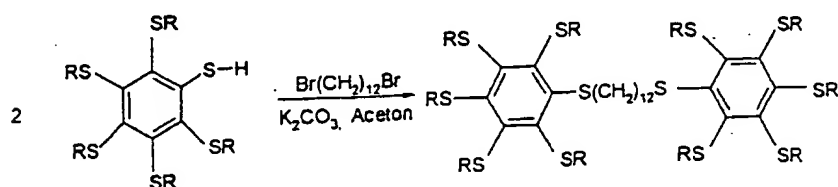
Die Herstellung der Verbindungen der Formel I erfolgt nach allgemein bekannten Methoden der synthetischen Chemie, wie sie z.B. in R.C. Larock, Comprehensive Organic Transformations, VCH Publishers, Inc. (1989) und in Houben-Weyl, Methoden der Organischen Chemie, Georg-Thieme-Verlag, Stuttgart, beschrieben sind.

Verbindungen der Formel I werden bevorzugterweise dadurch hergestellt, daß man zunächst in einem aprotischen Lösungsmittel, wie N-Methyl-2-pyrrolidinon, N,N-Dimethylformamid oder Tetramethylenglykoldimethylether aus einem Gemisch der Thiole RSH und HS-Z-SH durch Umsetzung mit Natriumamid oder Natriumhydrid die entsprechenden Natriumthiolate erzeugt, die dann durch Zugabe von Halogenbenzolen, wie Hexa-, Penta- oder Tetrachlorbenzol oder die entsprechenden Fluorverbindungen in einer Substitutionsreaktion bei Temperaturen zwischen 50 °C und 180 °C zu Gemischen von Verbindungen der Formel I umgesetzt werden.

Setzt man Gemische der Thiole RSH, wie etwa Gemische ausgewählt aus den Verbindungen Octadecylthiol, Hexadecylthiol, Tetradecylthiol, Dodecylthiol, Decylthiol, Nonylthiol, Octylthiol, Heptythiol, Hexylthiol, Pentylthiol, Butylthiol, Propylthiol, Ethylthiol und Methylthiol ein, so entstehen Gemische von zahlreichen Verbindungen der Formel I mit statistisch verteilter Anordnung der verschiedenen Substituenten RS. Durch Auswahl der Alkylkettenlänge der eingesetzten Thiole und ihren Anteilen lassen sich Viskosität und Fließverhalten bei tiefen Temperaturen beeinflussen.

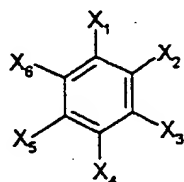
Wählt man bei den erwähnten Reaktionen einen Überschuß an Metallthiolaten, so können Verbindungen der Formel I mit Halogen-Substituenten erhalten werden.

Die Einführung der -SZS- Brücke kann auch durch Umsetzung von Phenylthiolen mit Dihalogenalcanen in aprotischen Lösungsmitteln unter Zusatz von Basen erfolgen, z.B.



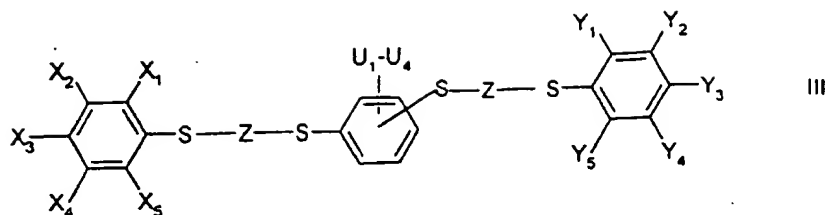
Bevorzugte Dihalogenverbindungen sind 1,4-Dibrombutan, 1,6-Dibromhexan, 1,8-Dibromoctan, 1,12-Dibromdodecan und 1,4-Bis[brommethyl]cyclohexan. Durch bekannte Oxidationsreaktionen können aus den zuvor erwähnten Phenylthiolen substituierte Diphenyldisulfide der Formel 1 (Z ist die Einfachbindung) erhalten werden.

Nachdem die Substitutionsreaktion beendet und das Lösungsmittel abdestilliert ist, wird der Destillationsrückstand mit verdünnter Salzsäure versetzt. Die sich von der wäßrigen Phase separierende organische Phase enthält Verbindungen der Formel I neben Verbindungen der Formel II, in der die Reste X_1 bis X_5 die o.g. Bedeutungen haben. Der



II

zusätzliche Substituent X_6 kann eine dieser Bedeutungen haben oder auch -SZSH und im Falle, daß Z eine Alkylengruppe ist, auch -SZCl, -SZBr sein. Daneben entsteht ein geringer Anteil von Verbindungen der Formel III, denen folgende allgemeine Strukturformel



zukommt. In Formel III kann der mittlere Phenylring durch die zwei Brücken-Gruppen in Ortho-, Meta- oder Para-Stellung substituiert sein. Die Gruppen U₁ bis U₄ haben die Bedeutung, wie sie oben unter X₁ bis X₆ angegeben sind.

Die Verbindungen der allgemeinen Formeln II und III werden für den Verwendungszweck als Schmierstoff in der Regel nicht aus dem Gemisch entfernt. Vielmehr kann es als glückliche Fügung aufgefaßt werden, daß diese Stoffe ebenfalls günstige Schmiereigenschaften haben. Die Abtrennung der Verbindungen der Formel I kann aber durch chromatographische Methoden erfolgen.

Der erfindungsmäßige Schmierstoff enthält 1 bis 100, bevorzugt 1 bis 60 und sehr bevorzugt 5 bis 40 Masseprozent an Verbindungen der Formel I.

Die Bestimmung des Gehaltes an Verbindungen der Formel I in dem erfindungsmäßigen Schmierstoff erfolgt zweckmäßigerweise durch die allgemein bekannte Methode der Gel-Permeations-Chromatographie (GPC). Zur Identifikation der Verbindungen bedient man sich vorteilhafterweise der bekannten Feld-Desorptions-Massenspektroskopie (FD-MS). Man kann mit dieser massenspektroskopischen Methode allein eine Gehaltsbestimmung vornehmen, weil in den Spektren nur die Massen der Molekülonen angezeigt werden. In diesem Falle ist die Verwendung von Eichsubstanzen notwendig.

Es wurde gefunden, daß die erfindungsmäßigen Verbindungen der Formel I als Schmierstoff geeignet sind. Sie lassen gegenüber herkömmlichen Schmierstoffen in Getrieben und Lagern deutlich geringere Reibungsverluste zu.

Der von der Erfindung umfaßte Schmierstoff kann ausschließlich Verbindungen der Formel I enthalten. In der Regel sind aber Verbindungen der Formel II und III sowie

5
10
15
20
weitere Komponenten enthalten. Solche Komponenten können u.a. Antioxidantien, wie
Derivate des 2,6-Di-*tert.*-butyl-phenols, Hochdruckzusätze, wie Zink-dialkyl-
dithiophosphate, Reibminderer, Lichtschutzmittel, Emulgatoren oder Demulgatoren sein.
Es können aber auch organische Verbindungen zur Variation der Viskosität, wie
Verbindungen, deren Moleküle mehrfach durch Alkyl-Gruppen substituierte Benzol- oder
Naphthalinkerne enthalten, sein. Von der Erfindung umfaßt sind auch solche
Schmierstoffe, deren Hauptanteil (bis zu 99 Masseprozent) aus herkömmlichen
synthetischen oder mineralischen Ölen (s. Ullmann's Encycl.) bestehen. Handelt es sich
bei dem erfindungsmäßigen Schmierstoff um ein Schmieröl, so liegen alle Komponenten
in molekulardisperser Form in der homogenen Flüssigkeit vor.

25
30
Ölförmige Schmierstoffe können in allgemein bekannter Weise (vgl. Ullmann's Encycl.)
durch Zusatz von nichtmolekulardispers vorliegenden Eindickern in ein Schmierfett
überführt werden. Besonders geeignete Eindicker sind Lithium-12-hydroxystearat und
Pulver aus Polytetrafluorethylen (z.B. Mikroteflonpulver 5µ, Dr. Tillwich GmbH, Horb).
Innerhalb der vorliegenden Erfindungen werden auch zur Bildung von Gelen dienende
Polymere, wie etwa sog. Seitenkettenpolymere (H. Ringsdorf et al., Angew. Chem. 101,
934 (1989) und dort zitierte Literatur), als auch anorganische feste Zusätze, wie
Molybdändisulfid oder Graphit, zu den Eindickern gezählt. Solche Schmierfette, die eine
oder mehrere Verbindungen der Formel I enthalten und die bis zu 35 % solcher Eindicker
enthalten können, sind hier als erfindungsgemäße Schmierstoffe aufzufassen.

35
40
Von der Erfindung umfaßt sind auch sog. Kühlschmierstoffe, die Emulsionen von
organischen Schmierölen in wäßrigen Lösungen sind. Als erfindungsmäßiger Schmierstoff
wird der Anteil eines Kühlschmierstoffs aufgefaßt, der sich aus der Emulsion durch
bekannte Methoden der Demulgierung, wie Ultrazentrifugation, Aussalzen oder nach
Zusatz von Demulgatoren, als homogene nichtwäßrige Phase isolieren läßt.

45
50
55
Die erfindungsmäßigen Schmierstoffe zeichnen sich durch ein gutes Nachfließverhalten
bei tiefen Temperaturen aus. Dieses ist vorteilhaft für den störungsfreien Betrieb von
Maschinenlagern und insbesondere von Getrieben. Zur Beurteilung des Nachfließ-
verhaltens von Schmierstoffen bei tiefen Temperaturen wird der sog. Channelling Test
(Federal Test Method Std. No. 791C, USA) herangezogen: ca. 600 ml Schmierstoff
werden in einem Behälter von 90 mm Durchmesser und 100 mm Höhe 18 bis 20 Stunden
bei der gewünschten Prüftemperatur gekühlt. Sodann wird mit einem Stahlblechstreifen
(230 x 20 mm, Dicke 3 mm) eine 20 mm breite Furche durch die Probe gezogen. Fließt

der Schmierstoff innerhalb von 10 Sekunden so zurück, daß der Boden des Behälters wieder bedeckt ist, ist eine für Getriebe ausreichende Fließfähigkeit des Schmierstoffes gegeben.

Die folgenden Beispiele sollen die Erfindung erläutern, ohne sie zu begrenzen.

Beispiel 1

100,8 g (4,20 mol) Natriumhydrid und 1,1 l Tetraethylenglykoldimethylether werden unter Stickstoff in einem 6 l Dreihalskolben mit Tropftrichter und KPG-Rührer vorgelegt und bei Raumtemperatur stark gerührt. Ein Gemisch aus 50,0 g (0,33 mol) 1,6-Dimercaptohexan und 486,7 g (3,33 mol) n-Octylmercaptan wird zügig zugetropft. Die Temperatur steigt dabei auf ca. 50 °C an. Nach vollständiger Zugabe wird noch 20 min kräftig gerührt. Sodann werden 379,0 g (1,33 mol) Hexachlorbenzol portionsweise zugefügt, wobei die Innentemperatur weiter ansteigt und der weiße, zähe Brei sich langsam gelb färbt. Nach vollständiger Zugabe wird ein Ölbad untergeschoben und das Gemisch unter starkem Rühren für 3 h auf 130 °C erhitzt. In einem separaten Kolben mit Bodenablaß werden 121,2 g (5,05 mol) Natriumhydrid in 1,4 l Tetraethylenglykoldimethylether vorgelegt und 700,0 g (4,78 mol) n-Octylmercaptan zügig unter starkem Rühren zugetropft. Nach vollständiger Zugabe wird noch 15 min gerührt und das 50 °C warme Gemisch in den 6 l Kolben laufen gelassen. Die zähe Mischung wird nun weitere 24 h auf 130 °C erwärmt, wobei sich der weiße Niederschlag unter Gelbfärbung der Mischung löst. Das Lösungsmittel wird im Vakuum (Ölpumpe) entfernt (Kopftemperatur 115 °C), der Rückstand abkühlen gelassen und mit 1000 ml Petrolether sowie 1 l verd. Salzsäure versetzt und gut durchgerührt. Die Phasen werden getrennt und die organische Phase noch dreimal mit jeweils 300 ml konzentrierter Kochsalzlösung und mehrfach mit Wasser ausgeschüttelt. Die organische Phase wird mit Natriumsulfat getrocknet, filtriert und einrotiert. Man erhält 1362 g Rohprodukt, das noch flüchtige Anteile enthält. Nach Abdestillieren derselben im Ölpumpenvakuum (0,1 mbar) verbleiben 1116 g eines braunen Öls.

Nach GPC-Chromatographie und FD-massenspektroskopischer Identifizierung (Isotopenmuster des Molpeaks entspricht der Summenformel $C_{98}H_{182}S_{12}$) ist der Anteil an 1,6-Bis(pentakis[octylthio]phenylthio)hexan hierin 15 %; der Hauptanteil ist Hexakis[octylthio]benzol.

Die Viskosität des Produktes ist bei 40 °C 86 mm²/s. In einem standardisierten Schwing-Reibungs-Verschleißtest (Broschüre SRV, Optimol Prüftechnik GmbH, München) mit einem auf einer Stahlscheibe (Durchmesser 24 mm) oszillierendem Stahlzylinder (Durchmesser 15 mm, Länge 22 mm; Last 50 N, Amplitude 1 mm, Frequenz 50 Hz, 80 °C, Dauer 10 h) zeigte dieses Öl deutlich geringere Reibungskoeffizienten als ein herkömmliches mineralisches Schmieröl gleicher Viskosität. Die Fließfähigkeit nach o.g. Channelling Test ist bei -25 °C gegeben. Reines Hexakis[octylthio]benzol ist unterhalb von -10 °C gemäß diesem Test nicht mehr fließfähig.

Beispiel 2

Analog zu Beispiel 1 wird aus 120,7 g (8,78 mol) Natriumhydrid, 2,5 l Tetraethylenglykoldimethylether, 1240 g (8,38 mol) Octanthiol und 379,0 g (1,33 mol) Hexachlorbenzol eine Lösung von Hexakis[octylthio]benzol und überschüssigem Natriumoctylthiolat hergestellt. Durch 3tägiges Rühren unter Stickstoff bei 140 °C wird durch Dealkylierung (vgl. S. D. Pastor, E. T. Hessel., J. Org. Chem. 50, 4812 (1985)) ein Teil des Produktes in Pentakis[octylthio]thiobenzol umgewandelt. Nach Abdestillieren des Lösungsmittels wird in der in Beispiel 1 gezeigten Weise aufgearbeitet. Das entstandene Öl (1155 g) enthält nach FD-MS 32 % Pentakis[octylthio]thiobenzol. Das Öl wird zusammen mit 50,0 g 1,6-Dibromhexan in 3 l Aceton gelöst. Nach Zugabe von 230 g Kaliumcarbonat wird 24 h bei Raumtemperatur gerührt, die Suspension filtriert und das Filtrat eingedampft. Die Entfernung von flüchtigen Verunreinigungen erfolgt im Vakuum (0,1 mbar) bei 190 °C Sumpftemperatur. Das Öl (1170 g) hat einen Anteil von 30 % an 1,6-Bis{Pentakis[octylthio]phenylthio}hexan. Seine Viskosität bei 40 °C ist 171 mm²/s. Die Fließfähigkeit nach o.g. Channelling Test ist bei -40 °C gegeben. Aus 10 g des Öles können durch säulenchromatographische Trennung (Kieselgel/Petrolether-Toluol-Gemisch) 2,0 g des erfindungsmäßigen Bisphenylthio-Hexans als hochviskoses gelbes Öl erhalten werden.

5

Beispiel 3

10

Wie in Beispiel 2 beschrieben, wird ein Öl mit 32 Masseprozent Pentakis[octylthio]thiobenzol hergestellt. 120 g dieses Öles werden zusammen mit 5,3 g des bekannten trans-1,4 -Bis[bromethyl]cyclohexans in 300 ml Aceton gelöst und nach Zusatz von 23,0 g Kaliumcarbonat wie beschrieben umgesetzt und weiterverarbeitet. Aus dem Produkt kann

15

trans-1,4-Bis(pentakis[octylthio](phenylthio)methyl)cyclohexan als hochviskoses gelbes Öl durch die beschriebene chromatographische Trennmethode isoliert werden.

20

25

30

35

40

45

50

55

Claims

5

10

15

20

25

30

35

40

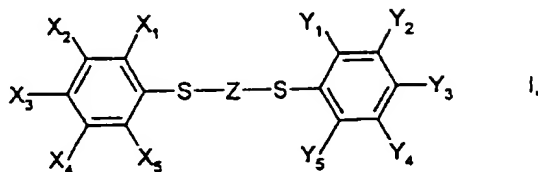
45

50

55

Patentansprüche:

1. Verbindungen der allgemeinen Formel I

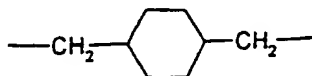


worin

X_1 bis X_5 jeweils unabhängig voneinander für H, Cl, F, OH, SH, R, -OR und -SR steht, wobei R ein organischer Rest mit 1 bis 18 C-Atomen ist, der einen Alkyl- oder Alkenyl-Rest, der auch anstelle von einer oder bis zu vier nichtbenachbarten CH_2 -Gruppen -O-, -S-, enthalten kann und auch ein- oder mehrfach durch -OH, -SH oder Halogen substituiert sein kann, einen unsubstituierten oder mit einer oder bis zu 3 Alkyl-Gruppen mit insgesamt 1 bis 9 C-Atomen, in denen jeweils eine CH_2 -Gruppe durch -O- ersetzt sein kann, substituierten Phenyl-, Cyclohexyl- oder Cyclohexylmethyl-Rest bedeutet, mit der Maßgabe, daß mindestens 3 der Reste X_1 bis X_5 -SR sind,

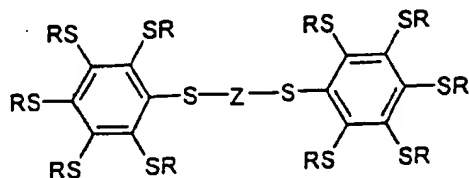
Y_1 bis Y_5 jeweils unabhängig voneinander die für X_1 bis X_5 gegebene Bedeutung haben und

Z eine α , ω -Alkylen-Gruppe mit 2 bis 18 C-Atomen, in denen auch eine bis 3 CH_2 -Gruppen durch -O- oder -S- ersetzt sein können, eine 1,4-Cyclohexandimethyl-Gruppe



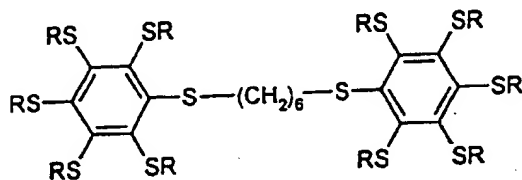
oder eine Einfachbindung bedeutet

2. Verbindungen nach Anspruch 1 der allgemeinen Formel

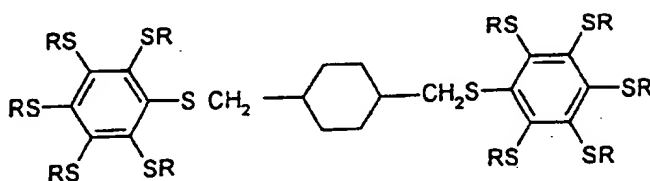


worin Z eine α , ω - Alkylen-Gruppe mit 2 bis 18 C-Atomen, in denen 1 bis 3 CH_2 -Gruppen durch -O- ersetzt sein können, bedeutet.

3. Verbindungen nach Ansprüchen 1 bis 2 der allgemeinen Formel



4. Verbindungen nach Anspruch 1 der allgemeinen Formel



5. Verwendung einer Verbindung nach einem der vorangehenden Ansprüche als Schmierstoff.

6. Schmierstoff enthaltend 1 bis 60 Masseprozent an Verbindungen aus Ansprüchen 1 bis 4.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Inter. Appl. Application No.

PCT/DE 99/03096

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

IPC 7 C07C321/28 C07C323/18 C07C323/20 C10M105/72 C10M135/28
C10M135/30

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)

IPC 7 C07C C10M

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practical, search terms used)

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

| Category * | Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages | Relevant to claim No. |
|------------|---|-----------------------|
| A | EP 0 798 366 A (NEMATEL ET AL) 1 October 1997 (1997-10-01) claims & DE 196 11 466 A cited in the application ----- | 1,5 |

☐ Further documents are listed in the continuation of box C.

☒ Patent family members are listed in annex.

* Special categories of cited documents:

"A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance

"E" earlier document but published on or after the international filing date

"L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)

"O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means

"P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed

"T" later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention

"X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone

"Y" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art

"&" document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search

10 February 2000

Date of mailing of the international search report

25/02/2000

Name and mailing address of the ISA

European Patent Office, P.B. 5818 Patentstein 2
NL - 2280 HV Rijswijk
Tel. (+31-70) 340-2040, Tx. 31 651 epo nl,
Fax (+31-70) 340-3016

Authorized officer

Van Amsterdam, L

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

information on patent family members

International Application No.

PCT/DE 99/03096

| Patent document cited in search report | Publication date | Patent family member(s) | Publication date |
|---|---------------------|----------------------------|---------------------|
| EP 798366 A | 01-10-1997 | DE 19611466 A | 02-10-1997 |
| | | US 5866522 A | 02-02-1999 |

INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

Internationales Aktenzeichen

PCT/DE 99/03096

A. KLASSIFIZIERUNG DES ANMELDUNGSGEGENSTANDES
IPK 7 C07C321/28 C07C323/18 C07C323/20 C10M105/72 C10M135/28
C10M135/30

Nach der internationalen Patentklassifikation (IPK) oder nach der nationalen Klassifikation und der IPK

B. RECHERCHIERTE GEBIETE

Recherchierte Mindestprüfstoff (Klassifikationssystem und Klassifikationssymbole)

IPK 7 C07C C10M

Recherchierte aber nicht zum Mindestprüfstoff gehörende Veröffentlichungen, soweit diese unter die recherchierten Gebiete fallen

Während der internationalen Recherche konsultierte elektronische Datenbank (Name der Datenbank und evtl. verwendete Suchbegriffe)

C. ALS WESENTLICH ANGESEHENE UNTERLAGEN

| Kategorie* | Bezeichnung der Veröffentlichung, soweit erforderlich unter Angabe der in Betracht kommenden Teile | Bez. Anspruch Nr. |
|------------|--|-------------------|
| A | EP 0 798 366 A (NEMATEL ET AL) 1. Oktober 1997 (1997-10-01) Ansprüche & DE 196 11 466 A in der Anmeldung erwähnt | 1,5 |

☐ Weitere Veröffentlichungen sind der Fortsetzung von Feld C zu entnehmen

☒ Siehe Anhang Patentfamilie

* Besondere Kategorien von angegebenen Veröffentlichungen :

"A" Veröffentlichung, die den allgemeinen Stand der Technik definiert, aber nicht als besonders bedeutsam anzusehen ist

"E" älteres Dokument, das jedoch erst am oder nach dem internationalen Anmeldedatum veröffentlicht worden ist

"L" Veröffentlichung, die geeignet ist, einen Prioritätsanspruch zweifelhaft erscheinen zu lassen, oder durch die das Veröffentlichungsdatum einer anderen im Recherchenbericht genannten Veröffentlichung belegt werden soll oder die aus einem anderen besonderen Grund angegeben ist (wie ausgeführt)

"O" Veröffentlichung, die sich auf eine mündliche Offenbarung, eine Benutzung, eine Ausstellung oder andere Maßnahmen bezieht

"P" Veröffentlichung, die vor dem internationalen Anmeldedatum, aber nach dem beanspruchten Prioritätsdatum veröffentlicht worden ist

"T" Spätere Veröffentlichung, die nach dem internationalen Anmeldedatum oder dem Prioritätsdatum veröffentlicht worden ist und mit der Anmeldung nicht kollidiert, sondern nur zum Verständnis des der Erfindung zugrundeliegenden Prinzips oder der ihr zugrundeliegenden Theorie angegeben ist

"X" Veröffentlichung von besonderer Bedeutung; die beanspruchte Erfindung kann allein aufgrund dieser Veröffentlichung nicht als neu oder auf erfinderscher Tätigkeit beruhend betrachtet werden

"Y" Veröffentlichung von besonderer Bedeutung; die beanspruchte Erfindung kann nicht als auf erfinderscher Tätigkeit beruhend betrachtet werden, wenn die Veröffentlichung mit einer oder mehreren anderen Veröffentlichungen dieser Kategorie in Verbindung gebracht wird und diese Verbindung für einen Fachmann naheliegend ist

"&" Veröffentlichung, die Mitglied derselben Patentfamilie ist

Datum des Abschlusses der internationalen Recherche

10. Februar 2000

Abgeschlossenheit des internationalen Recherchenberichts

25/02/2000

Name und Postanschrift der internationalen Recherchenbehörde

Europäisches Patentamt, P.B. 5818 Patentlaan 2
NL - 2280 HV Rijswijk
Tel. (+31-70) 340-2040, Tx. 31 651 epo nl,
Fax: (+31-70) 340-3016

Bevollmächtigter Beauftragter

Van Amsterdam, L

INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

Angaben zu Veröffentlichungen, die zur selben Patentfamilie gehören

Internationales Aktenzeichen

PCT/DE 99/03096

| Im Recherchenbericht angeführtes Patentdokument | Datum der Veröffentlichung | Mitglied(er) der Patentfamilie | Datum der Veröffentlichung |
|--|-------------------------------|-----------------------------------|-------------------------------|
| EP 798366 A | 01-10-1997 | DE 19611466 A | 02-10-1997 |
| | | US 5866522 A | 02-02-1999 |